

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-298911

(43) 公開日 平成6年(1994)10月25日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C08G 59/68	NLE	8416-4J
59/40	NKE	8416-4J
G03F 7/027	515	
7/028		
	7352-4M	H01L 21/30
		301 R
	審査請求	未請求 請求項の数 1 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-89753

(22) 出願日 平成5年(1993)4月16日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 田中 穂積

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【目的】 カチオン重合性ビニルモノマーと開環重合性エポキシモノマーを用いて紫外線(200-450nmの波長)を照射することによりハイブリッドな重合体あるいは、架橋化合物を得る組成物を提供する。

【構成】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物(A)、エポキシ化合物(B)、オニウム塩化合物(C)、及び光重合開始剤(D)からなる感光性組成物である。

【効果】 200-450nmの紫外線を照射することにより重合あるいは硬化反応を起こす。このことから新しいハイブリッドタイプの紫外線感光性材料を簡便に得ることが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、エポキシ化合物 (B)、オニウム塩化合物 (C)、及び必要に応じて光重合開始剤 (D) からなる 200~450 nm の紫外線により光重合することを特徴とする感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線 (200~450 nm) で重合する複合系感光組成物に関するものである。さらに詳しくは紫外線照射により、オニウム塩化合物と光重合開始剤により生成するカチオン重合開始源により、それぞれカチオン重合性不飽和化合物はカチオン重合し、エポキシ化合物は開環重合する2種の異なる重合反応が同時に、あるいは後加熱などの処理により重合が起こり、重合物あるいは架橋生成物を与える光重合開始剤を含むことを特徴とする紫外線感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (ビニルエーテル化合物など) は、基材に対して接着性が良くなるなどのために、他のビニルモノマーと共重合させ接着剤として用いられている。一般的には、ルイス酸系触媒を用いて加熱重合法にて合成されている。またエポキシ化合物は、取扱いが容易で電気特性が良いなど電子材料分野の封子材などに広く利用されているが、一般には加熱硬化法にて硬化されている。またビニルエーテル化合物は、オニウム塩化合物と光重合開始剤の共存下で紫外線硬化あるいは重合することはP-E SUNDELL, S. JONSSON, AND A. HULT: J. POLYM. SCIE. POLYM. CHEM. ED., 29, 1525 (1991) に報告されている。これは紫外線 (400 nm 以下の波長) を用いたジビニルエーテルの紫外線カチオン重合反応に関するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は200~450 nmの紫外線の光に感応して重合反応や光架橋反応を起こし基材やフィルムによく接着する、あるいは硬化特性に優れた高感度の感光性組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、エポキシ化合物 (B)、オニウム塩化合物 (C)、及び必要に応じて光重合開始剤 (D) からなる200~450 nmの紫外線により光重合することを特徴とする感光性組成物である。本発明においては、オニウム塩化合物 (C) の光分解で生成したルイス酸により、カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A) が、カチオン重合反応を引き起こし重合あるいは

は、架橋反応が起こる。また光分解で生成したルイス酸によりエポキシ化合物の開環重合反応と、ビニルエーテルのカチオンビニル重合反応が起こり、重合あるいは架橋が起こるものである。これは2種の異なる重合反応が同時あるいは同じ反応の場で起こることであり、新しいハイブリッドタイプ (複合型) の紫外線感光性組成物である。

【0005】カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A) には、特に制限はなく、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、アリルビニルエーテル、4-ビニルエーテルスチレン、ハイドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、などのアリールビニルエーテル類やt-ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類でビニルエーテル基を有する化合物、あるいは水酸基をビニルエーテル変性したモノマーやポリマー類、その他スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ポリブタジエンなどのジエン系ポリマー類、ビニルカルバゾールなどのカチオン重合性能を有するモノマーあるいはポリマー類で単独あるいは数種類混合して用いても差し支えない。

【0006】本発明において、エポキシ化合物 (B) としては特に制限はなく例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、グリセロールモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ビス (3、4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス (3、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、シクロヘキセン

オキサイド、2-フェニルエチレンオキサイド、トリグリシジルイソシアネート、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、とりぐりしじる-パラアミノフェノール、トリグリシジルーメタフェノール、ジグリシジリアニリン、テトラグリシジビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシモノマー類で単独あるいは数種類混合して用いても差し支えない。またエポキシ変性ポリブタジエンなどのエポキシ変性ポリマー類を単独あるいはエポキシモノマー類と混合して用いることも可能である。特殊な例としてエポキシ基とビニルエーテル基を有するモノマー類や変性ポリマー類を用いることも可能である。

【0007】本発明においてオニウム塩化合物(C)としては、一般にルイス酸のオニウム塩を挙げることが出来る。ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨウドニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩が用いられる。これらの化合物の一例として四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリリウム塩、六フッ化リンアレン-鉄錯体、でありこれに限定されることはなく光反応にてルイス酸を生成する化合物であれば用いることが出来る。

【0008】光重合開始剤(D)は、組成物を光硬化させる上で必須ではないが、硬化速度を早めるため使用することが好ましい。このような光重合開始剤(D)としては、200~450nmの波長の光を照射する事によりラジカル重合する光開始剤であれば用いることができる。代表例としてはベンゾインエーテル系として例えばベンジル、ベンゾイン、ベンジルジアルキルケタール、アセトフェノン系としては2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンゾフ

エノン系としてはベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン、チオキサントン系としてはチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、その他として2-アルキルアントラキノンなどがあるがこれに限定する必要はなく、紫外線によりラジカル重合反応が開始する物であれば良い、またこれら光重合開始剤を2種以上混合して用いることが出来る。

【0009】本発明の感光性組成物は、カチオン重合性不飽和ビニル化合物(A)1~99重量%、エポキシ化合物(B)1~99重量%、オニウム塩化合物(C)0.1~10重量%および光重合開始剤(D)0~10重量%、好ましくは、0.1~10重量%を配合することが好ましい。本発明の感光性組成物には、必要に応じて通常の染料、顔料、添加剤、樹脂化合物、禁止剤等や適当な希釈溶剤を加えても差し支えない。本発明の感光性組成物の各添加量に関しては、光重合するに適した重量部であればよく、その量に関しては特に限定するものではない。

【0010】また本発明に関して必要に応じて用いる希釈溶剤としては、可視光感光性組成物を溶解あるいは分散する溶剤であれば使用することが出来る。本発明に必要に応じて用いる樹脂化合物としては、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリ酢酸ビニル、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、その他ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリビニル系ポリマー類、セルロース、リグニン等の天然樹脂など溶剤、または水可溶または溶剤あるいは水分散可能な樹脂なら用いることが出来る。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの例に限定されるものでない。なお、例中「部」とは重量部を示す。

実施例1

ジエチレングリコールジビニルエーテル	15部
3,5-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(ERL4221 UCC社製)	25部
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト	5部
ベンゾフェノン	5部
ポリ-N-ビニルカルバゾール	10部
ジオキサン	400部

上記組成からなる感光液を50×50×2mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が10μmとなるように4MILアプリケーションャーを用いて塗布後、乾燥し、感光板を作成した。オゾンレスタイプ紫外線照射装置にて80w/cm(1灯)、5m/minの条件で紫外線照射

し、照射後30分間100℃で後処理した後ジオキサンで現像した結果、未反応部は殆ど無くガラス板上に硬化フィルムが得られた。

【0012】実施例2

ポリ-メチルメタアクリレート(東京化成工業(株)社製)	50部
ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル	40部

5

ジエチレングリコールジビニルエーテル
チオキサントン
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート
ジオキサン

6

20部
5部
5部
400部

実施例1と同様にガラス板上に10 μ mの膜厚になるように塗布乾燥後、オゾンレスタイプ紫外線照射装置にて80w/cm(1灯)、5m/minの条件で照射し、照射後20分間120℃で後処理した後、ジオキサンで現像した結果、不溶部が得られた。光硬化物は、ジオ

キサン、トルエン、エタノールに不溶であった。この場合はビニルエーテル基のカチオン重合とエポキシ基の開環重合反応が同時に反応の系内で起こったものと推測できる。

【0013】実施例3

ジエチレングリコールジビニルエーテル
フェニルビニルエーテル
テトラグリシジルメタキシレンジアミン
ERL4221(UCC社製)
ミフィラーケトン(ニッソキュア MABP)
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

20部
10部
20部
40部
5部
5部

上記組成物を高速攪拌機で攪拌・混合して感光性組成物を得た。得られた乾燥膜を実施例2と同様に紫外線照射装置にて80w/cm(1灯)、5m/minの条件での露光量でライン照射した、露光後100℃の熱処理を行う

た後、現像を行なう事により強固な硬化フィルムを得ることが出来た。

【0014】実施例4

ジエチレングリコールジビニルエーテル
ジビニルベンゼン
ERL4221(UCC社製)
ベンゾイルメチルエーテル(ニッソキュア MBO)
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート
ビスフェノール-A-ジアリレート
ポリ-N-ビニルカルバゾール
ポリメチルメタアクリレート(PMMA)
ジオキサン

10部
5部
30部
5部
5部
10部
20部
15部
400部

上記感光性組成物を厚さ2mmの硬質ガラス板上にスピーナで乾燥後の膜厚1 μ mになるように塗布した。キセノンランプで365nmの波長の光を255mJ/cm²の露光量で照射しスポットパターン像を描いた後、120℃で30分間熱処理後ジオキサン溶液で現像処理し、スポットパターン像を得る事が出来た。

【0015】この場合はカチオン重合反応と開環重合が同時に起こることが推察できるまたエポキシの開環重合反応とビニルエーテルのカチオン単独重合が反応系中で起こっていると推測されるが架橋反応メカニズムは明確でない。

実施例5

ジエチレングリコールジビニルエーテル
ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル
ERL4221(UCC社製)
4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート
ポリメチルメタアクリレート
トルエン

30部
20部
10部
5部
5部
15部
115部

上記感光性組成物をアルミ板の上に乾燥膜厚がスピーナで5 μ mになるように塗布し乾燥後、365nmの波長のキセノンランプで露光量250mJ/cm²で1cm×1cmの面積に光照射後、現像処理後、得られたパターン像を100℃で1時間熱処理するとジエチレングリコールジビニルエーテルが後硬化することにより膜に屈折差が生じ干渉縞が得られた。この場合はERL4221の開環重合反応がまず生じ後にカチオンビニル重合反

応が起こるものと推察されるが反応メカニズムは明確でない。

【0016】以上本発明は、カチオンビニル重合反応とエポキシの開環重合反応が共存するハイブリッド(複合)タイプの新しい紫外線感光性組成物であり紫外線(200~450nmの波長領域)で硬化や重合反応が起こる。

実施例6

ジエチレングリコールジビニルエーテル

15部

7

8

テトラグリシジルメタフェニレンジアミン	20部
ERL 4221 (UCC社製)	10部
フタロシアニントラスルホン酸のナトリウム塩	5部
ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェート	5部
ポリビニルピロリドン	10部
ポリビニルアルコール	10部
エタノール	125部
N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)	100部

上記感光性組成物をよく高速攪拌機にて分散溶解させ、スピーナにてアルミニウム基材上に乾燥後膜厚10 μ m 10になるように塗布した。キセノンランプで365nmの波長の光を260mJ/cm²の露光量で照射した結果、エタノール、DMFにも不溶化した。

【0017】比較例1

実施例1のベンゾフェノンを含まない組成物を、実施例1同じ条件にてキセノンランプで照射した後、ジオキサソにて現像した結果すべて溶解してしまった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、本感光性組成物は、200~450nmの紫外線に感応する感光組成物であり、ビニルエーテルモノマー等のカチオン重合反応とエポキシモノマーの開環重合反応が同時あるいは同じ系中で起こるハイブリッドタイプの新しい高感度感光性組成物である。このため、カチオンビニル重合反応と開環重合反応の反応性の違いをうまくコントロールすることや、後処理することにより粘着性と接着性を併せ持つ接着剤や粘接着剤への応用や、エンボス加工の分野にも提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/027

// G03H 1/02

8106-2K